

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-280015

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/12

(21)Application number : 2001-081450

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001

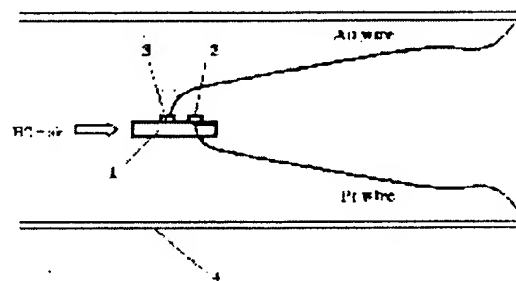
(72)Inventor : HIBINO TAKASHI
KAKIMOTO SHIRO.

(54) SINGLE ROOM TYPE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single room type solid electrolyte fuel cell stably providing relatively high current at 600° C or lower without thinning an electrolyte and to provide the manufacturing method of the single room type solid electrolyte fuel cell.

SOLUTION: This single room type solid electrolyte fuel cell has a single room type cell structure in which a positive electrode 2 and a negative electrode 3 are installed on the same surface of an oxygen ion conductive solid electrolyte 1, the positive electrode 2 is strontium-doped $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (wherein Ln is a rare-earth element), and the negative electrode 3 contains nickel and a composite oxide mainly comprising cerium oxide. The single room type solid electrolyte fuel cell uses the oxygen ion conductive solid electrolyte of thickness having sufficient mechanical strength at of 600° C or lower and can stably generate power.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-280015

(P2002-280015A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
			K 5 H 0 2 6
4/86		4/86	T
4/88		4/88	T
8/12		8/12	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-81450 (P2001-81450)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市長区高辻町14番18号

(72) 発明者 日比野 高士

愛知県瀬戸市北脇町206-2

(72) 発明者 柿元 志郎

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

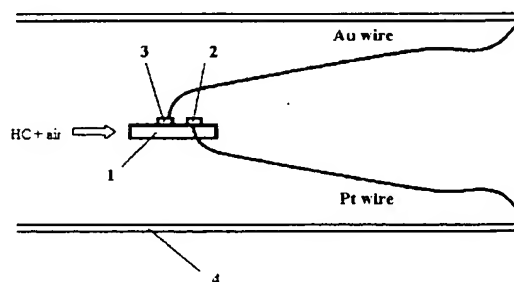
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単室型固体電解質型燃料電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解質を薄く形成しなくても600℃以下で比較的高い電流を安定して得ることができる単室型固体電解質型燃料電池及びその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本単室型固体電解質型燃料電池は、酸素イオン伝導性固体電解質1の同一面に正極2及び負極3を設けた単室型電池構造を持ち、正極2は、ストロンチウムをドーブした $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ （ただし、Lnは希土類元素）であり、負極3は、ニッケルと酸化セリウムを主体とする複酸化物を含有したものである。このような単室型固体電解質型燃料電池は、600℃以下の温度域でも十分な機械的強度を備えた厚みの酸素イオン伝導性固体電解質を使用して安定した発電を行うことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に正極及び負極を設けた単室型電池構造を持ち、炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより発電が可能な単室型固体酸化物型燃料電池であって、

該正極は、 $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$ （ただし、 Ln は希土類元素、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq \delta < 1$ ）からなり、

該負極は、ニッケルと、酸化セリウムを主体とする複酸化物とを含み、

該酸素イオン伝導性固体電解質は、少なくとも該正極及び該負極が接触する面における表面粗さ R_a が $2.0 \times 10^{-8}m$ 以下であることを特徴とする単室型固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 上記正極及び上記負極の間隔が $100 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-3}m$ である請求項1に記載の単室型固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 上記負極は、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム及びルテニウムから選ばれる少なくとも一種を含む請求項1又は請求項2に記載の単室型固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 上記負極における上記パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム及びルテニウムから選ばれる少なくとも一種の含有比率は、1～10質量%である請求項3に記載の単室型固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に正極及び負極を設けた単室型電池構造を持ち、炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより発電が可能な単室型固体酸化物型燃料電池の製造方法であって、

酸化ニッケル粉末と酸化セリウムを主体とする複酸化物粉末とを、有機溶媒中で混合粉碎してペースト状の負極電極材を調製し、これを上記酸素イオン伝導性固体電解質の一方の面に焼き付けて負極を形成し、次いで、 $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$ （ただし、 Ln は希土類元素、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq \delta < 1$ ）を有機溶媒中で混合粉碎してペースト状の正極電極材を調製し、これを該酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に焼き付けて正極を形成することを特徴とする単室型固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単室型と装置構造が単純であるため、これまで必要とされてきたガスシール材及びセパレータ材等を使用しなくても良い単室型固体電解質型燃料電池に関する。更に詳しくは、電解質を薄膜にする必要がなく、従来より低温度であっても安定した大電流を出力することができる単室型固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の固体電解質型燃料電池は、ニッケル

ルージルコニアサーメット負極に水素やメタンなどの燃料ガス、酸化マンガンランタン正極に空気を別々に供給する二室型方式でなければ、発電することかできなかった。このため、ガスシール材やセパレータ材を必要として装置が複雑になるばかりか、これらとジルコニア電解質、正極、負極間の固相反応により劣化を起し、電池の寿命が短かった。

【0003】また、この欠点を解決しようと、燃料ガスと空気を予め混合し、このガス中で発電できる、単室型方式の固体電解質型燃料電池が開発されたが、酸素イオン伝導性固体電解質の電極にパラジウムもしくは白金、金といった非実用的な電極部材を使用しなければならなかった（特許2810977号公報参照）。

【0004】更に、単室型固体電解質型燃料電池セルの発電開始温度は、起動までの時間を短くすることができ、起動と停止を繰り返したときの熱応力、及びそれに伴う劣化を低減できるといったメリットがあるため、より低い方が好ましい。また、メタンは一般の都市ガスの主成分であることから、単室型固体電解質型燃料電池のガス原料として入手が容易で好適である。

【0005】このため、近年は単室型固体電解質型燃料電池を $700^\circ C$ 以下という比較的低温で作動させる研究が活発となっている。例えば、本発明者らがJournal of The Electrochemical Society, 147(8)2888-2892(2000)にて提案した単室型固体電解質型燃料電池は、 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3\pm\delta}$ （以下、LSGMとする）や $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{3\pm\delta}$ （以下、SDCとする）を電解質とし、 $Ni-SDC$ と $Sm_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3\pm\delta}$ を電極として用いることで、 $600^\circ C$ 以上であればメタンや低級炭化水素と、酸素とを混合したガス内で安定した電流出力が得られることを示した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上に示した単室型固体電解質型燃料電池は、電解質の両面に電極を形成するため、電解質を極力薄く形成しないと高い出力が得られず、電解質材料の強度が弱い場合にはセル破損に至る懸念があった。本発明は、このような問題点を解決するものであり、電解質を薄く形成しなくても $600^\circ C$ 以下で比較的高い電流を安定して得ることができる単室型固体電解質型燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の単室型固体電解質型燃料電池は、酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に正極及び負極を設けた単室型電池構造を持ち、炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより発電が可能な単室型固体酸化物型燃料電池であって、該正極は、ストロンチウムをドーブした $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3\pm\delta}$ （ただし、 Ln は希土類元素、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 δ は酸素欠損等の量であって、 $0 \leq \delta < 1$ ）からなり、該負極

は、ニッケルと、酸化セリウムを主体とする複酸化物とを含み、該酸素イオン伝導性固体電解質は、少なくとも該正極及び該負極が接触する面における表面粗さ R_a が $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下（更に好ましくは $1.6 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下、特に好ましくは $0.2 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下）であることを特徴とする。また、ここでいう表面粗さ R_a は、JIS B0601でいう中心線平均粗さである。

【0008】単室型固体酸化物型燃料電池の製造方法は、酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に正極及び負極を設けた単室型電池構造を持ち、炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより発電が可能な単室型固体酸化物型燃料電池であって、酸化ニッケル粉末と酸化セリウムを主体とする複酸化物粉末とを、有機溶媒中で混合粉砕してペースト状の負極電極材を調製し、これを上記酸素イオン伝導性固体電解質の一方の面に焼き付けて負極を形成し、次いで、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ （ただし、Lnは希土類元素、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、 δ は酸素欠損等の量であって、 $0 \leq \delta < 1$ ）を有機溶媒中で混合粉砕してペースト状の正極電極材を調製し、これを該酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に焼き付けて正極を形成することを特徴とする。

【0009】酸素イオン伝導性固体電解質には、安定化ジルコニアなど一般に高い酸素イオン伝導度を示す酸素イオン伝導性固体電解質が使用できるが、低温域でも高い発電性能を得るためには、低温域でもより高いイオン伝導度を示す酸素イオン伝導性固体電解質が好ましい。この例として、 $\text{Ce}_{1-y}\text{Ln}_y\text{O}_{2-\delta}$ （希土類元素（LnはSm、Gd又はY）、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 δ は酸素欠損量であって、 $0 \leq \delta < 1$ ）又は $\text{La}_{1-w}\text{Sr}_w\text{Ga}_{1-z}\text{Mg}_z\text{O}_{3-\delta}$ （ $0.1 \leq w \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.3$ 、 δ は酸素欠損量であって、 $0 \leq \delta < 1$ ）を挙げることができる。更に、これらの具体例として、サマリウムをドーブした酸化セリウム（例えばSDC： $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ）、及びLaサイトにSrをドーブし、GaサイトにMgをドーブした酸化ランタン・ガリウム（例えばLSGM： $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ）を挙げることができる。

【0010】また、酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に両電極を配置した場合には、電極と接触した固体の表面近傍が酸素イオンの伝導パスとなる。このとき表面粗度によって伝導度合が大きく変化する。酸素イオン伝導性固体電解質の少なくとも各電極が接触する面の表面粗さ R_a を $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下にすることで、酸素イオンの伝導パスが十分に短くなる。また、電極との接触抵抗が小さくなるため、高い出力が得られるようになる。

【0011】更に、上記正極及び上記負極の間隙が $100 \mu\text{m} \sim 3 \text{ mm}$ とすることができる。電極の間隙の大小によって電気的抵抗値が左右され、小さくするほど電気的抵抗値が抵抗が低くなり高い発電性能が得られる。し

かし、電極の間隙を小さくしすぎると短絡等の不都合が著しく起きやすくなるため、上記範囲の間隙とすることで、短絡等が起きにくいものとしつつ、低い電気的抵抗値となるようにした。

【0012】本単室型固体電解質型燃料電池の上記負極は、ニッケルと、酸化セリウムを主体とする複酸化物とを含むものであればよく、酸化セリウムを主体とする複酸化物として、 $\text{Ce}_{1-y}\text{Ln}_y\text{O}_{2-\delta}$ （LnはSm、Gd又はY、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 δ は酸素欠損量であって、 $0 \leq \delta < 1$ 、更に具体的には $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ）を例示できる。また負極はパラジウム、白金、ロジウム、イリジウム及びルテニウムから選ばれる少なくとも一種を含むものとしてすることができる。これらの金属を少量添加することで、ニッケル系電極である負極の触媒作用に影響を及ぼし、高い発電性能を得ることができる。更に、上記金属のうちではパラジウムが最も好ましい。また、上記パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム及びルテニウムから選ばれる少なくとも一種の含有比率は、 $1 \sim 10$ 質量%（更に好ましくは、 $1 \sim 7$ 質量%、特に好ましくは、 $1 \sim 5$ 質量%）が好ましい。上記正極に用いる $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 中のLnで表す希土類元素は、ランタン（La）又はサマリウム（Sm）が好ましい。また、これらの例として、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{2.9}$ と $\text{Sm}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{2.9}$ を挙げることができる。

【0013】〔作用〕本発明の単室型固体電解質型燃料電池は、図1及び図2に示すように酸素イオン伝導性固体電解質1の同一面に、正極2及び負極3を設けた構造であり、炭化水素と空気の混合ガス中で発電が可能な単室型燃料電池である。このような単室型燃料電池においては、発電可能な温度がより低いほど、短時間で起動できるとともに、起動と停止を繰り返したときの熱応力を低減できるといったメリットがあるが、固体電解質の両面に電極を配した構造では、低温で高出力を得るには、酸素イオン伝導性固体電解質を薄く形成する必要がある。

【0014】このため本発明では、酸素イオン伝導性固体電解質の同一面に両電極を近接して配置することで、酸素イオン伝導性固体電解質を薄くすることはなく、低温でも高出力を得ることができた。このため、酸素イオン伝導性固体電解質の厚みを任意に選択可能となり、十分な機械的強度を容易に確保することができる。

【0015】また、双方の電極材料の選定を行い、ストロンチウムをドーブした $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の正極と、ニッケルと、酸化セリウムを主体とする複酸化物とを含む負極を用いることで低温で高い出力を得ることができた。

【0016】単室型固体電解質型燃料電池において、より低温域（ 600°C 以下）で安定に発電させるためには、低温域でもニッケル系電極上で部分酸化反応（例え

いし、行わずに使用することができる。還元処理を行う場合、各電極2、3が形成された酸素イオン伝導性固体電解質1を450～550℃の温度でH₂ガスを導入し、負極3の酸化ニッケル及び酸化バラジウムの還元処理を行う。また、還元処理を行わない場合であっても、流通する混合ガスがCH₄+1/2O₂→2H₂+COの反応を起こし、還元雰囲気となり酸化ニッケル及び酸化バラジウムの還元が起き、出力を得ることができる。このように作製された単室型固体電解質型燃料電池は、メタンと酸素の混合ガスを導入することで、正負の電極から電力出力を得ることができる。

【0022】3. 単室型固体電解質型燃料電池の評価

(1) 電解質の表面粗度の検討

酸素イオン伝導性固体電解質1としてSDCを用いた単室型固体電解質型燃料電池において、電極形成面の面粗度に応じた出力特性の変化を調べた。測定に用いた単室型固体電解質型燃料電池の酸素イオン伝導性固体電解質1は、 7×10^{-3} m、厚さ 0.8×10^{-3} mであり、表面の研磨によって表面粗さRaを、 0.06×10^{-6} 、 0.2×10^{-6} 、 0.8×10^{-6} 、及び 1.6×10^{-6} mの4種類を用意した。

【0023】また、負極3は幅 1×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mのNi-SDC (7:3)である。正極2は、幅 1×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mのSm_{0.2}Sr_{0.8}CO_{3- δ} である。更に、これら電極の間隙は1 mmである。また、使用した混合ガスの組成をエタン：酸素=1：1とし、600℃にて発電試験を行った。

【0024】図3に示すように、いずれの表面粗度であっても、最大700W/m²以上と大きな出力が得られることがわかった。また、表面粗度Raが小さくなるほど出力が大きくなり、Raが0.2×10⁻⁶mでは約750W/m²、0.06×10⁻⁶mでは約900W/m²となった。このことから、表面粗さRaが2.0×10⁻⁶m以下であれば最大600W/m²以上の出力が望まれ、十分な出力が得られることがわかる。

【0025】(2) 電極の間隙の検討

正極2と負極3の間隙による出力の検討を行った。酸素イオン伝導性固体電解質1は、 7×10^{-3} m、厚さ 0.8×10^{-3} m、表面粗さ $Ra 0.06 \times 10^{-6}$ mとした。また、負極3は幅 0.5×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mのNi-SDC (7:3)である。正極2は、幅 0.5×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mの $Sm_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$ である。更に、これら電極の間隙は、 0.5×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} 、 1.5×10^{-3} m、及び 3.0×10^{-3} mとした。また、使用した混合ガスの組成をエタン：酸素 = 1：1とし、600℃にて発電試験を行った。

【0026】上記条件にて試験を行った結果を図4に示す。図4に示すように、電極の間隔が $3.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ では約 500 W/m^2 、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ では約 195

【0021】また、必要に応じて還元処理を行ってもよ 50

0 W/m²と、狭いほど高出力となった。また、間隔が 3.0×10^{-3} m以下であれば約500 W/m²以上の十分な出力が得られることがわかった。

【0027】(3) バラジウム添加量の検討

負極のバラジウムの添加量を様々に変化させた単室型固体電解質型燃料電池における、開回路電圧と最大出力密度を求めた結果を表1に示す。使用した単室型固体電解質型燃料電池は、酸素イオン伝導性固体電解質1としてSDCを用い、 7×10^{-3} m、厚さ 0.8×10^{-3} m、表面粗さRa 0.06×10^{-6} mとした。また、*10

*負極3は幅 0.5×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mであり、Pdを表1に示す割合で添加したNi-SDC(7:3)である。正極2は、幅 0.5×10^{-3} m、長さ 5×10^{-3} mのSm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.5}である。更に、これら電極の間隔は1 mmである。また、使用した混合ガスの組成をエタン：酸素=2:1とし、550℃にて発電試験を行った。

【0028】

【表1】

表1

Pd添加量(wt%)	0	1	2	3	5	7	10
開回路電圧(V)	0.831	0.831	0.839	0.833	0.831	0.840	0.832
最大出力密度(W/m ²)	1000	1150	1100	1130	1160	1080	1060

【0029】表1に示すように、Pd添加量が1~10質量%の範囲で、1050 W/m²以上の高い発電性能を得ることができた。また、1~7質量%の範囲では1080 W/m²以上、1~5質量%の範囲では1100 W/m²以上の特に高い発電性能を得ることができた。更に、バラジウムをロジウム、白金、ルテニウム及びイリジウムに置き換えても、1~10質量%の範囲で高い発電性能を得ることができる。

【0030】

【発明の効果】本発明の単室型固体電解質型燃料電池によれば、600℃以下の温度域でも十分な機械的強度を備えた厚みの酸素イオン伝導性固体電解質を使用して安定した発電を行うことができる。また、十分な機械的強度を備えるため、より信頼性の高い電池が構成できる。このことから、電池本体及び周辺部材の長寿命化と低コスト化などが可能になり、高信頼性の燃料電池を容易に実用化することができる。

【0031】更に、電極の間隔を所定の範囲とすること※

※で、高い出力を備えつつ、短絡等を抑制することができる。また、負極にバラジウム等の金属をドーピングすることで、600℃以下の温度域でも安定した発電を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本単室型固体電解質型燃料電池の説明をするための模式図である。

【図2】 本単室型固体電解質型燃料電池の説明をするための模式図である。

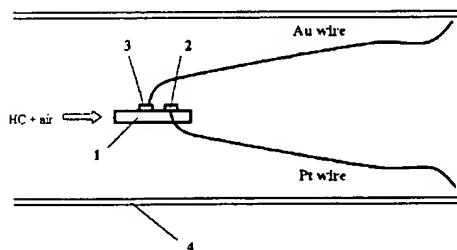
【図3】 酸素イオン伝導性固体電解質の表面粗度による本単室型固体電解質型燃料電池の出力変化を説明するためのグラフである。

【図4】 正極と負極の間隔による本単室型固体電解質型燃料電池の出力変化を説明するためのグラフである。

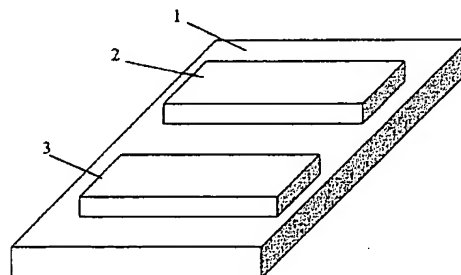
【符号の説明】

1；酸素イオン伝導性固体電解質、2；正極、3；負極、4；アルミナ管。

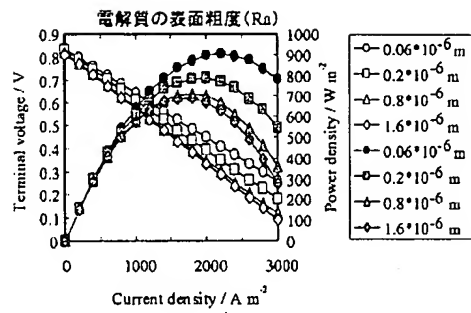
【図1】



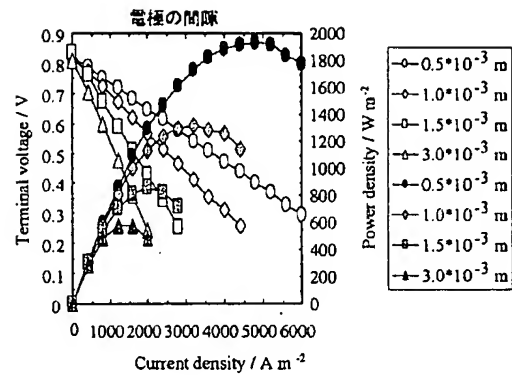
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB11 BB12
 EE03 EE13 HH03
 5H026 AA06 BB01 BB06 BB08 EE02
 EE13 HH00 HH03